

INK JET RECORDING PAPER

Patent Number: JP11348409
Publication date: 1999-12-21
Inventor(s): KASAHARA KENZO; MOCHIZUKI YOSHIHIRO; SAITO YOICHI
Applicant(s): KONICA CORP
Requested Patent: ☐ JP11348409
Application Number: JP19980178127 19980610
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an image from smearing without lowering light-fastness by providing an ink absorbing layer containing a hydrophilic binder and cationic composite particles consisting of inorganic fine particles having primary particles of an average particle diameter or lower and a water soluble cationic polymer having a molecular weight of a predetermined quantity or lower expressed by a specific formula.

SOLUTION: There is provided on a support with an ink jet absorbing layer that contains a cationic composite particles made up of a hydrophilic binder and cationic composite particles consisting of inorganic fine particles having primary particles of an average particle diameter of about 30 nm or lower and water soluble cationic polymer having an average molecular weight of about 100000 or lower expressed by formula. In the formula, R and R' denote hydrogen atoms or 1-4C alkyl groups, R₁ -R₃ and R'₁ -R'₃ are alkyl groups, A and J are bivalent combination groups, X₁ and X₂ are anion groups, Q is a repeat unit derived from a monomer having an ethylene unsaturated group (also included in the case of copolymerization of two or more kinds of simple substances), (x) is 10-90 mol.%, (y) is 5-90 mol.%, (z) is 0-60 mol.%, and (m) shows integers of 1-6.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348409

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁸

B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-178127

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月10日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 笠原 健三

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(72) 発明者 望月 美宏

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(72) 発明者 斎藤 洋一

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 坂口 信昭

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙

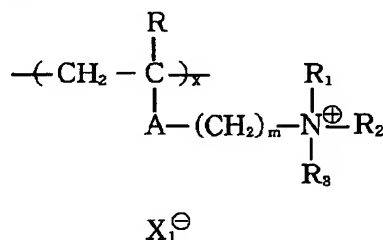
(57) 【要約】

【課題】 無機微粒子および親水性バインダーからなる空隙層を有するインクジェット記録用紙において、高い光沢性と高い空隙率を維持したままで、耐光性に悪影響を与えることなく印字後の画像の渗みを改善したインクジェット記録用紙を提供する。

【解決手段】 支持体上に親水性バインダーおよび、1 次粒子の平均粒径が 3 0 n m 以下の無機微粒子と特定構造を有し平均分子量が 1 0 万以下の水溶性のカチオンポリマーから構成されるカチオン性の複合粒子を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】支持体上に親水性バインダーおよび、1 次粒子の平均粒径が 30 nm 以下の無機微粒子と下記一般式 (1) で表される平均分子量が 10 万以下の水溶性の一般式 (1)



式中、R および R' は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₁'、R₂' および R₃' はそれぞれアルキル基を表し A および J は 2 価の連結基を表す。X₁⁻ および X₂⁻ はアニオン基を表す。Q はエチレン性不飽和基を有する単量体から誘導される繰り返し単位を表す。Q は 2 種以上の単量体を共重合した場合も含む。x は 10 ～ 95 モル%、y は 5 ～ 90 モル%、z は 0 ～ 60 モル%である。m は 1 ～ 6 の正数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特に耐光性を劣化させずに印字後の画像の滲みとを改善したインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

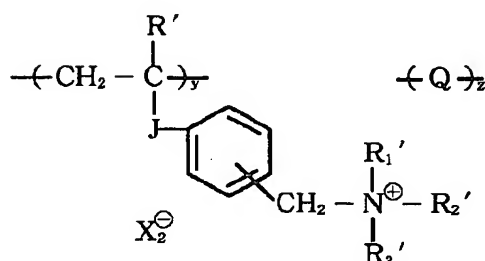
【従来の技術】インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】このインクジェット記録方式で使用される記録用紙としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

【0004】特にインク吸収速度が遅い場合には、2 色以上のインク液滴が重なって記録される際に、記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域でお互いの色が滲んだりして画質を大きく低下させやすいために、記録用紙としては高

カチオンポリマーから構成されるカチオン性の複合粒子を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【化 1】



いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。

【0005】これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。例えば、特開昭 52-53012 号公報に記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭 55-5830 号に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭 56-157 号公報に記載されている被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭 57-107878 号に記載されている無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭 58-110287 号公報に記載されている 2 つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭 62-111782 号に記載されている上下 2 層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭 59-68292 号、同 59-123696 号および同 60-18383 号公報などに記載されている不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭 61-135786 号、同 61-148092 号および同 62-149475 号公報等に記載されている微粉末層を有する記録用紙、特開昭 63-252779 号、特開平 1-108083 号、同 2-136279 号、同 3-65376 号および同 3-27976 号等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭 57-14091 号、同 60-219083 号、同 60-210984 号、同 61-20797 号、同 61-188183 号、特開平 5-278324 号、同 6-92011 号、同 6-183134 号、同 7-137431 号、同 7-276789 号等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、および特開平 2-276671 号公報、同 3-67684 号公報、同 3-215082 号、同 3-251488 号、同 4-67986 号、同 4-263983 号および同 5-16517 号公報などに記載されているアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙等が多数知られている。

【0006】上記の中でも、微小な無機微粒子と親水性

バインダーを使用し、微小な空隙をインク受容層に形成した空隙型記録用紙は比較的高い光沢が得られるため高品位の光沢紙として好ましいものである。

【0007】そのような無機微粒子として表面がアニオン性である微粒子シリカを使用した場合には優れた光沢性が得られることから好ましく、中でも気相法で合成された1次粒子の平均粒径が30nm以下の微粒子シリカとカチオン性ポリマーの組み合わせで得られる平均粒径が100nm以下の複合粒子は光沢性と高空隙率が両立できる点で特に好ましいものである。

【0008】ところでインクジェット記録後には、記録した画像が高湿下で保存した時や水滴が付着した時に画像が滲みやすい問題がある。この問題を解決するために、以前から多くの技術が提案されている。特開昭57-36692号には塩基性媒染剤ラテックスを使用することが、特開昭53-49113号、同59-198186号および同59-198188号にはポリエチレンイミンを含浸させる方法が、特開昭58-24492号にはカチオン基を有する電解質ポリマーが、特開昭63-307979号にはカチオン性ポリマー媒染剤と親水性基を有する重合体を含有させることが、特開昭61-61887号、同61-72581号、同61-252189号および同62-174184号にはポリアリルアミンを媒染剤として使用することが、特開昭63-162275号にはカチオン性媒染剤とカチオン性界面活性剤を併用することが、特開平6-143798号にはカチオン変成ポリビニルコールドが、特開平8-142496号には特定の2種類のカチオンポリマーを併用して耐水性を向上することが記載されている。

【0009】更に、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-96987号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同61-277484号、同61-293886号、同62-19483号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-203896号、同63-274583号、同63-280681号、同63-260477号、特開平1-9776号、同1-24784号、同1-40371号、同3-133686号、同6-234268号、同7-125411号などにはカチオン性媒染剤を添加してインク染料の定着性を改善する技術が多数開示されている。

【0010】しかしながら先行技術に開示されているものの殆どは、シリカの如き表面がアニオン性である無機微粒子と混合した際に凝集物が形成されやすく、良好な塗布液が調製できなかったりあるいは塗布膜面の光沢性が著しく低下する等の問題があった。

【0011】この点を改良するために本出願人は先の出願（特願平9-23808号）で平均分子量が5万以下の水溶性のカチオン性ポリマーを使用することを特許出願しているが、これにより充分優れた耐水性と光沢性が得られるようになった。

【0012】しかしながらその後の検討の結果、インクジェットプリンターで印字後に比較的短時間に重ね合わせたりクリヤーファイル等に保管してしまうと経時で徐々に画像が滲みやすいことが判明し更なる改良が望まれていた。この経時による滲みは使用するインクの染料の種類や水溶性高沸点有機溶媒の含有量にも依存するが、記録用紙の染料の定着度にも依存することが判明した。

【0013】本発明者はこの点につき鋭意検討した結果、印字後の画像の滲みがカチオンポリマーの構造に依存することを見いだした。特に、カチオン成分がスチレンなどの母核に結合したカチオンモノマーである場合により滲み耐性が向上することを見いだしたが、一方でこの種のカチオンポリマーを使用した場合には耐光性が低下しやすいという欠点があることも判明した。

【0014】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明が解決しようとする課題は、無機微粒子および親水性バインダーからなる空隙層を有するインクジェット記録用紙において、高い光沢性と高い空隙率を維持したままで、耐光性に悪影響を与えることなく印字後の画像の滲みを改善したインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0015】

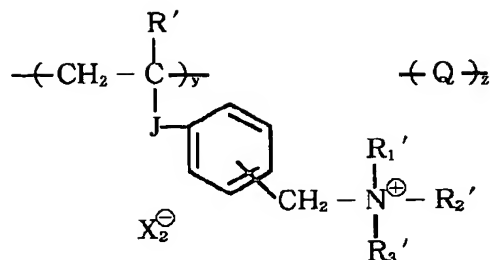
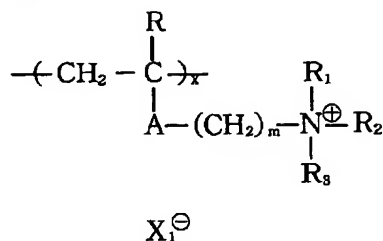
【課題を解決するための手段】上記課題は、

1. 支持体上に親水性バインダーおよび、1次粒子の平均粒径が30nm以下の無機微粒子と下記一般式(1)で表される平均分子量が10万以下の水溶性のカチオンポリマーから構成されるカチオン性の複合粒子を含有するインク吸収層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙、

【0016】

【化2】

一般式 (1)



式中、R および R' は水素原子または炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₁'、R₂' および R₃' はそれぞれアルキル基を表し A および J は 2 価の連結基を表す。X₁[⊖] および X₂[⊖] はアニオン基を表す。Q はエチレン性不飽和基を有する単量体から誘導される繰り返し単位を表す。Q は 2 種以上の単量体を共重合した場合も含む。x は 10 ～ 95 モル%、y は 5 ～ 90 モル%、z は 0 ～ 60 モル%である。m は 1 ～ 6 の正数を表す。によって達成される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる 1 次粒子の平均粒径が 30 nm 以下である無機微粒子の例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0018】本発明においては、特に皮膜の透明度が高く微細な空隙が形成できる観点より、シリカまたは擬ペーマイトが好ましく、特に気相法により合成されたシリカが最も好ましく用いられる。気相法により合成された微粒子シリカとしては例えば日本アエロジル株式会社製のアエロジルシリーズが市販されている。

【0019】ここで無機微粒子の平均粒径は、電子顕微鏡で観察して 100 個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0020】上記無機微粒子は、本発明においては平均分子量が 5 万以下の一般式 (1) で表されるカチオン性のポリマーと共にカチオン性の複合粒子を形成して用いられる。

【0021】この複合粒子を形成する方法は、水溶性のカチオンポリマーを含有する水溶液と、表面がアニオン性である無機微粒子を含有する分散液を混合しその時発

生する凝集物を解消するために、この混合液を分散して得られる。

【0022】この分散処理を行うことにより、カチオン変換された無機微粒子の分散液が得られる。この分散処理方法としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、ロールミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、本発明では形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行うという点から超音波分散機または高圧分散機が好ましく用いられる。

【0023】超音波分散機は通常は 20 ～ 25 KHz の超音波を照射することで固液界面にエネルギーを集中させることで分散するものであり非常に効率的に分散されるが、大量の分散液を調整する必要がある場合にはあまり適当ではない。

【0024】一方、高圧分散機は 3 個または 5 個のピストンを持った高圧ポンプの出口に、ねじまたは油圧によってその間隙を調整できるようになっている均質バルブを 1 個または 2 個備えられたものであり、高圧ポンプにより送液された液媒体が均質バルブによりその流れが絞られて圧力がかかり、この均質バルブを通過される瞬間に微小なダマ物質が粉碎される。

【0025】この方式は連続的に多量の液を分散できるために、多量の液を製造する場合特に好ましい方式である。均質バルブに加えられる圧力は概ね 50 ～ 1000 Kg/cm² であり、分散は 1 回のパスで済ますことも多数回繰り返して行うこともできる。

【0026】カチオン性分散液を調整する際には、各種の添加剤を添加して調整することができる。例えば、ノニオン性またはカチオン性の各種の界面活性剤（アニオン性界面活性剤は凝集物を形成するために好ましくない）、消泡剤、ノニオン性の親水性ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、各種の糖類、ゼラチン、プルラン等）、ノニオン性またはカチオン性のラテックス分散液、水混和性有機溶媒（酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、アセトンなど）、無機塩類、pH 調整剤など、必要に応じて適宜使用することができる。

【0027】特に水混和性有機溶媒は、無機微粒子とカチオン性ポリマーを混合した際の微小なダマの形成が抑制されるために好ましい。そのような水混和性有機溶媒は分散液中に0.1～20重量%、特に好ましくは0.5～10重量%使用される。

【0028】カチオン性分散液を調整する際のpHは無機微粒子の種類やカチオン性ポリマーの種類、各種の添加剤等により広範に変化し得るが、一般的にはpHが1～8であり、特に2～7が好ましい。上記の分散は2種以上を併用することも可能である。

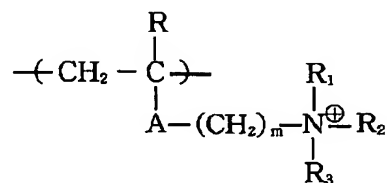
【0029】本発明において用いられるカチオンポリマーは一般式(1)で表される。一般式(1)において、RおよびR'は水素原子または炭素原子数が1～4のアルキル基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。R₁、R₂、R₃、R₁'、R₂'およびR₃'はそれぞれアルキル基を表し、好ましくはメチル基またはエチル基である。このアルキル基はそれぞれ置換基を有していてもよい。AおよびJは2価の連結基を表すが、Aは単なる結合手、-CONH-、または-COO-であることが好ましい。またJは単なる結合手または-CON(R'')-基であることが好ましい(R''は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基を表す)。X₁⁻およびX₂⁻はアニオン基(ハロゲンイオン、メチル硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等)を表す。Qはエチレン性不飽和基を有する単量体から誘導される繰り返し単位を表す。Qの単量体の具体例としては、例えばスチレン、ブタジエン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート、酢酸ビニル、ビニルエーテル、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-ビニルイミダゾール、4-ビニ

ルピリジン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル等が上げられる。Qは2種以上の単量体を共重合した場合も含む。xは10～95モル%、好ましくは20～80モル%であり、yは5～90モル%、好ましくは10～60モル%であり、zは0～60モル%、好ましくは0～40モル%である。

【0030】次に一般式(1)で表されるカチオンポリマー組成の具体例を示す。一般式(1)において、

【0031】

【化3】

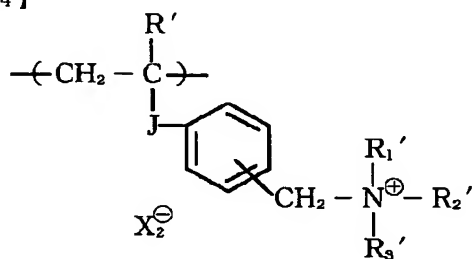


X₁⁻

で表わされる繰り返し単位、及び

【0032】

【化4】

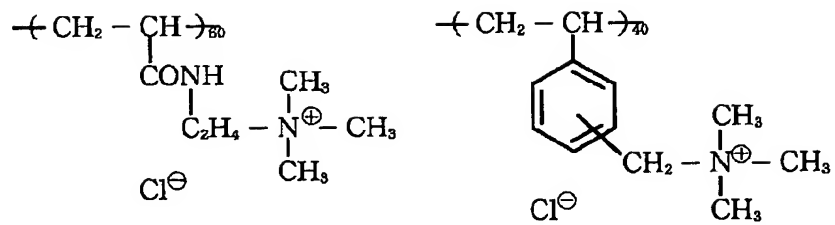


で表わされる繰り返し単位は、それぞれ2以上の繰り返し単位の混ざったものでもよい。

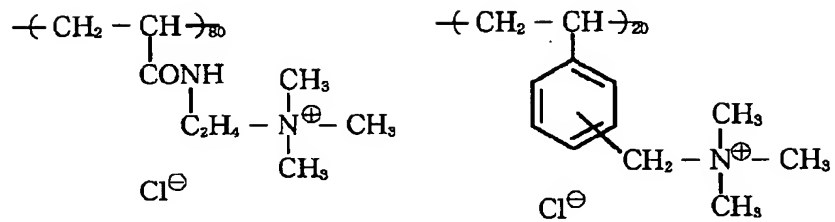
【0033】

【化5】

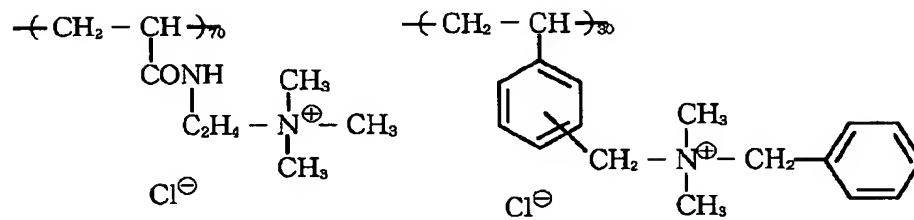
P - 1



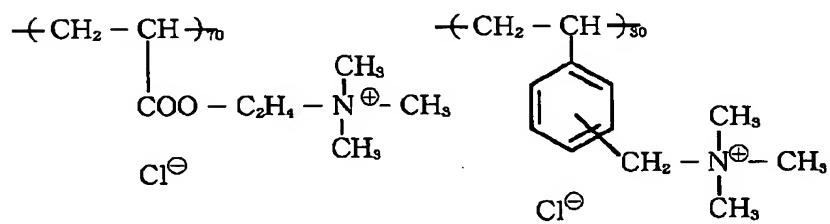
P - 2



P - 3



P - 4



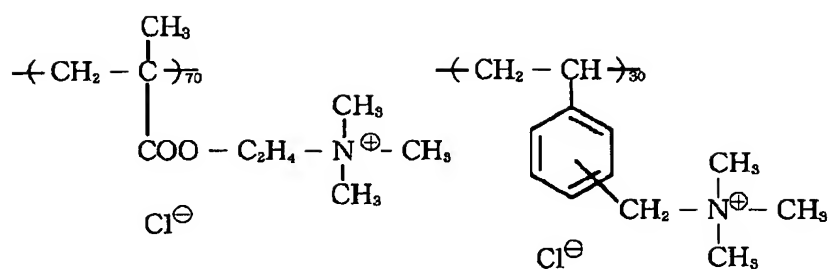
【 0 0 3 4 】

【 化 6 】

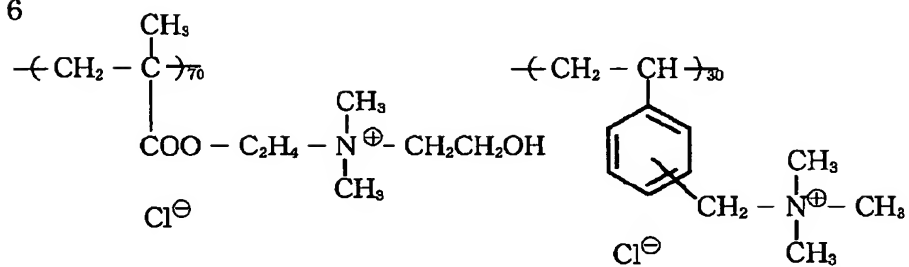
11

12

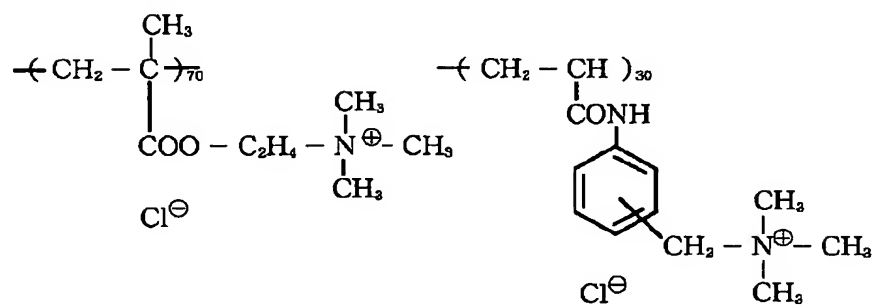
P-5



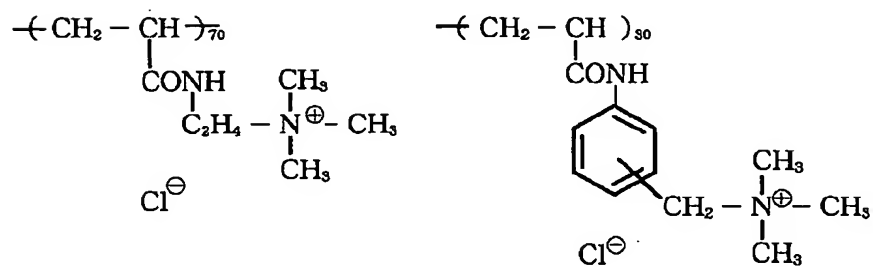
P-6



P-7



P-8



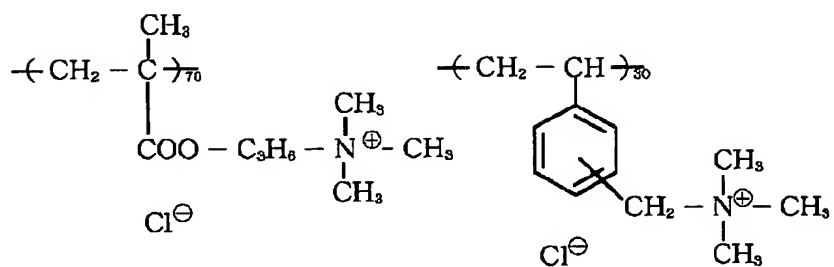
【0035】

40 【化7】

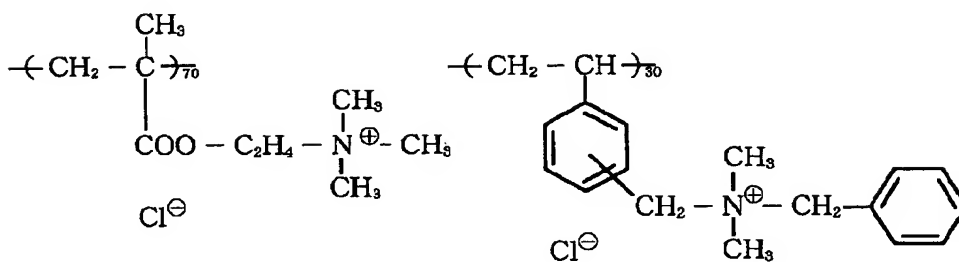
13

14

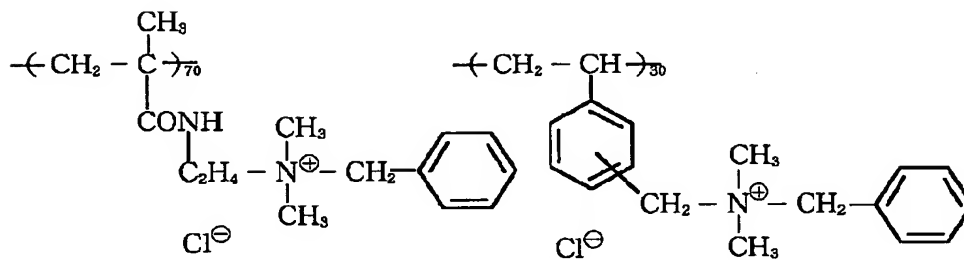
P - 9



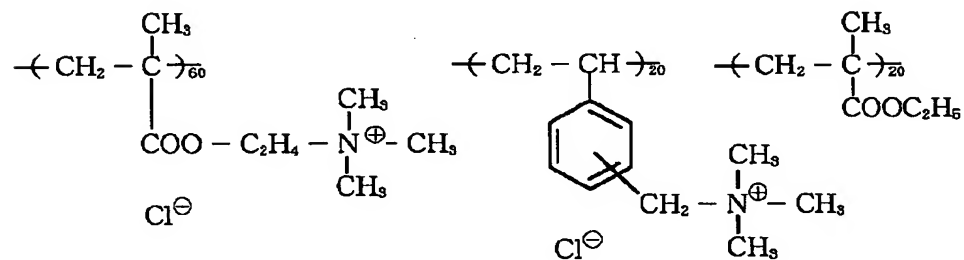
P - 10



P - 11



P - 12



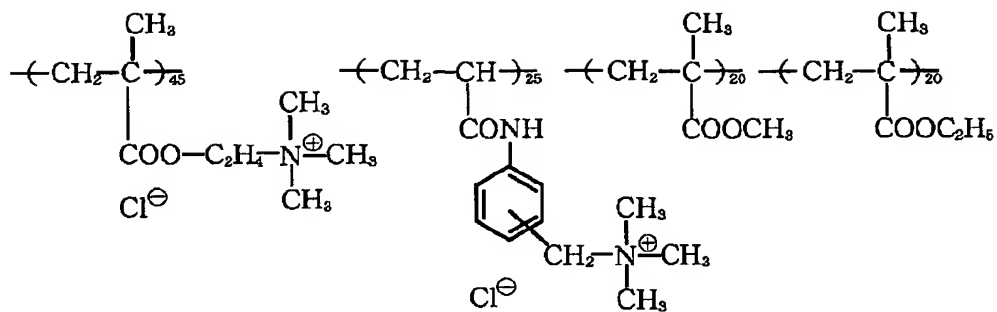
【0036】

【化8】

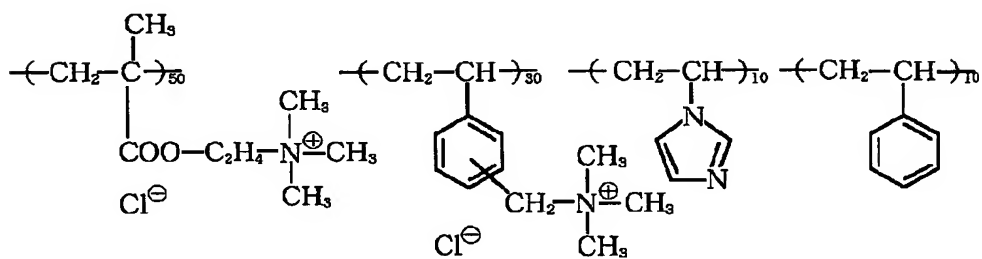
15

16

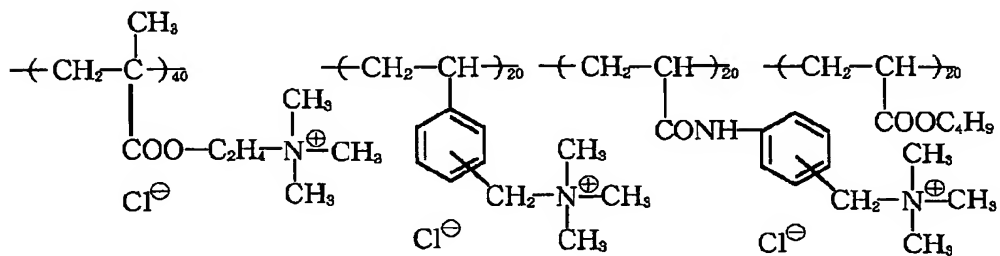
P - 13



P - 14



P - 15



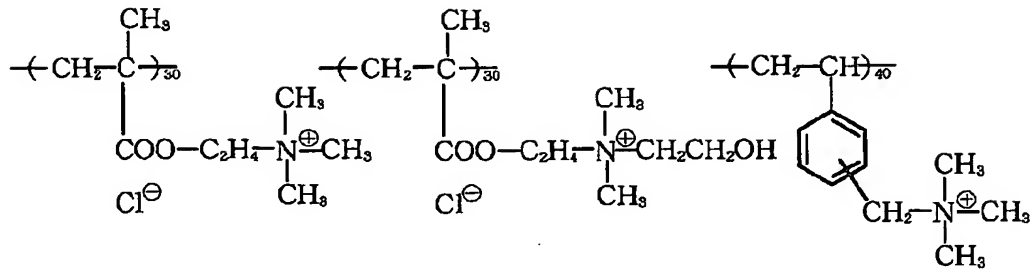
【0037】

【化9】

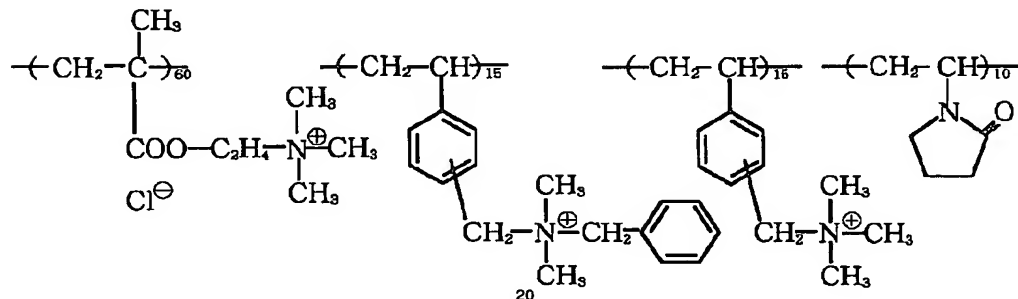
17

18

P - 16



P - 17



【0038】一般式(1)で表されるカチオン性ポリマーは数平均分子量が10万以下であることが必要である。ここで数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求められたポリスチレン値に換算した値である。数平均分子量が10万を越える場合には、カチオンポリマーの水溶液を表面がアニオン性である無機微粒子を含有する分散液に添加した際に凝集物の発生が激しく、またその後分散処理を施しても均一な分散液に成りにくく粗大粒子が多数存在して均一な分散液に成りにくい。このようなカチオンポリマーと無機微粒子から成る複合微粒子分散液を使用してインクジェット用光沢紙に適用した場合には、高い光沢性が得られなくなる。好ましくは5万以下である。数平均分子量の下限は染料の耐水性の点から概ね2000以上であり、特に5000以上が好ましい。

【0039】上記無機微粒子とカチオン性のポリマーの比率は、無機微粒子の種類や粒径、あるいはカチオン性ポリマーの種類や平均分子量で変わり得るが概ね1:0.01~1:1である。本発明に使用されるカチオンポリマーは、前記した先行技術(特開平8-142496号)に近いが、先行技術は、異なる2種類の繰り返し単位を有する別々の水溶性ポリマーを併用するものであって本願とは異なる。また、先行技術はインク吸収層が実質的にいわゆる膨潤型のインク吸収層であるために良好なインク吸収速度は得にくく、これらの点が本願とは明瞭に異なる。

【0040】本発明の記録用紙に用いられる親水性バインダーとしては、従来公知の各種親水性バインダーが用いられるが、本発明のカチオン性複合微粒子と混ぜ合わ

せた際に凝集や著しい増粘作用を示さない親水性バインダーが好ましい。そのような親水性バインダーとしては、例えばゼラチン(酸処理ゼラチンが好ましい)、ポリビニルピロリドン(平均分子量が約20万以上が好ましい)、プルラン、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、ポリエチレングリコール(平均分子量が10万以上が好ましい)、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、水溶性ポリビニルブチラルを挙げることができる、これらの親水性バインダーは単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。特に好ましい親水性バインダーは、ポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0041】本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールは平均重合度が300~4000のものが好ましく用いられ、特に平均分子量が1000以上のものが得られる皮膜の脆弱性が良好であることから好ましい。また、ポリビニルアルコールのケン化度は70~100%のものが好ましく、80~100%のものが特に好ましい。

【0042】また、カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキ

シルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0043】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500～4000、好ましくは1000～4000が好ましい。また、カチオン変性ポリビニルアルコールのケン化度は通常60～100モル%、好ましくは70～99モル%である。

【0044】上記親水性バインダーの使用量インク吸収層が空隙層になるようにするために無機微粒子に対して比較的少量使用され、皮膜が安定に形成され支持体との接着性が充分保てる範囲でできるだけ少なく使用するのが好ましい。一般には前記無機微粒子に対して重量比で概ね1/3～1/10であり、特に1/4～1/8である。

【0045】本発明のインクジェット記録用紙は、高光沢性で高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記親水性バインダーが硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0046】硬膜剤は、一般的には前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0047】硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ジグリシジルシクロヘキサン、N，N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキザール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2，4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1，3，5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1，3，5-トリシアクリロイルヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホンメチルエーテル等）、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【0048】特に好ましい親水性バインダーとしてポリビニルアルコールおよびまたはカチオン変性ポリビニルアルコールを使用する場合には、ほう酸およびその塩、およびエポキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。

【0049】最も好ましいのはほう酸およびその塩から選ばれる硬膜剤である。本発明で、ほう酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその

塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、および八ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0050】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、概ね親水性バインダー1g当たり5～500mg、好ましくは10～400mgである。

【0051】上記硬膜剤は、空隙層を構成する塗布液を塗布する際に空隙層形成の塗布液中及びまたは空隙層に隣接するその他の層を形成する塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、前記空隙層を形成する塗布液を塗布したり、さらには空隙層を形成する硬膜剤非含有の塗布液を塗布乾燥後に硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして空隙層に硬膜剤を供給することができるが、好ましくは製造上の効率から、空隙層を形成する塗布液またはこれに隣接する層の塗布液中に硬膜剤を添加して、空隙層を形成すると同時に硬膜剤を供給するのが好ましい。

【0052】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層および必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することができる。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0053】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層の空隙容量は概ね20～40ml/m²であり、またこの層の空隙率は概ね0.5～0.8である。上記、インク吸収層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらのインク吸収層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。本発明の記録用紙のインク吸収層はその膜面pHは概ね3～6の範囲であ

る。

【0054】本発明でインクジェット記録用紙の支持体としては、従来インクジェット用記録用紙として公知の紙支持体、プラスチック支持体、複合支持体など適宜使用できるが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

【0055】疎水性支持体としては透明または不透明のプラスチック樹脂フィルム支持体および紙の表面をポリエチレンでラミネートした紙支持体等が好ましく用いられる。

【0056】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10～200 μ mが好ましい。透明支持体のインク受容層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、インク受容層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

【0057】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトベツトが好ましい。

【0058】上記支持体とインク受像層の接着強度を大きくする等の目的で、インク受容層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録シートは必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

【0059】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0060】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は10重量%以上、70重量%以下が好ましい。

【0061】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0062】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0063】抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分重量%と42メッシュ残分の重量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 μ mが好ましい。

【0064】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS-P-8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0065】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中追加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0066】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および/または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0067】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して概ね3～20重量%、好ましくは4～13重量%である。

【0068】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0069】原紙の表裏のポリエチレンの使用量はインク受容層やバック層を設けた後で低湿および高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、概ねインク受容層側のポリエチレン層が20～40 μ m、バック層側が10～30 μ mの範囲である。

【0070】更に上記ポリエチレン被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

①引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2～30Kg、横方向が1～20Kgであることが好ましい。

②引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が10～200g、横方向が20～200gが好ましい。

③圧縮弾性率 $\geq 103\text{ Kg f/cm}^2$

④表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い。

⑤不透明度：直線光入射／拡散光透過条件の測定条件で可視域の光線での透過率が20％以下、特に15％以下が好ましい。

【0071】本発明の記録用紙の空隙層および下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことができる。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0072】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2681294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0073】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好ましく用いられる。本発明で言う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0074】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリ

プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0075】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0076】その他の水性インクの添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防バイ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。水性インク液は記録用紙に対する濡れ性が良好にするために、20℃において、 $25\sim60\text{ dy n/cm}$ 、好ましくは $30\sim50\text{ dy n/cm}$ の範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0077】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「％」は特に断りのない限り絶対重量％を示す。

【0078】実施例1

予め均一に分散されている1次粒子の平均粒径が約0.012 μm の気相法シリカ（日本アエロジル工業社製：A200）の18％水溶液A1（pH＝2.5、エタノール3重量％含有）450mlを、例示カチオンポリマーP-1（平均分子量＝約2.5万）を12重量％、n-プロパノール3重量％、およびエタノールを1重量％含有する水溶液C1（pH＝2.5、サンノブコ社製消泡剤SN381を0.2g含有）1000mlに、室温で攪拌しながら添加した。次に、ホウ酸とホウ砂の1：1混合水溶液（ホウ酸およびホウ砂がそれぞれ5重量％含有）400mlを攪拌しながら徐々に添加した。次いで、三和工業社製の高圧ホモジナイザーで500Kg/cm²の条件で分散して均一でほぼ透明な分散液B1を得た。

【0079】次に上記分散液B1を使用して下記の4種類の塗布液を調製した。

第1層用塗布液の作成（塗布液1リットル当たりの量）

シリカ分散液B1	620ml
蛍光増白剤分散液（下記）	30ml
酸化チタン分散液（下記）	20ml
ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA203）10％水溶液	5ml

25

26

ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）5%水溶液 270ml
 ラテックス分散液（昭和高分子工業社製AE803） 30ml
 純水（全量を1000mlに仕上げる）

【0080】

第2層用塗布液（塗布液1リットル当たりの量）

シリカ分散液B1 640ml
 蛍光増白剤分散液（下記） 25ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA203）10%水溶液 5ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）5%水溶液 270ml
 ラテックス分散液（昭和高分子工業社製AE803） 30ml
 純水（全量を1000mlに仕上げる）

【0081】

第3層用塗布液（塗布液1リットル当たりの量）

シリカ分散液B1 650ml
 蛍光増白剤分散液（下記） 20ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA203）10%水溶液 5ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）5%水溶液 270ml
 ラテックス分散液（昭和高分子工業社製AE803） 15ml
 純水（全量を1000mlに仕上げる）

【0082】

20

第4層用塗布液（塗布液1リットル当たりの量）

シリカ分散液B1 610ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA203）10%水溶液 5ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）5%水溶液 270ml
 界面活性剤（サポニン）10%水溶液 10ml
 シリコン分散液（東レ・ダウコーニング・シリコン社製BY-22-839）
 ） 20ml
 純水（全量を1000mlに仕上げる）

【0083】 蛍光増白剤分散液：3%の酸処理ゼラチン水溶液100ml（サポニンを4g、カチオン性ポリマーP-9を2g含有）中に、チバガイギー社製の油性性
 30 蛍光増白剤（UVITEX-OB）0.6gとジイソデシルフタレート12gを酢酸エチル25mlに加熱溶解した液を添加し、超音波ホモジナイザーで乳化分散し、全量を純水で140mlに仕上げる。

酸化チタン分散液：石原産業社製酸化チタン（W10）を40重量%含有する分散液

上記の各塗布液の粘度は、40℃で30～40cP、15℃で1万～2万の粘度であった。

【0084】 上記のようにして得られた塗布液を、170g/m²の原紙両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚さ240μm、記録面側に厚さ約35μmのポリエチレン層中に6重量%のアナターゼ型二酸化チタン含有し、裏面は厚さ約30μmのポリエチレン層）上の記録面側（支持体の75度光沢度は32%、ゼラチン約0.1g/m²下引き層として塗設済み）に、第1層（50μm）、第2層（50μm）、第3層（50μm）、第4層（50μm）の順になるように各層を塗布した。かつこ内はそれぞれの湿潤膜厚を示し、第1層～第4層は同時塗布した。
 40

【0085】 塗布はそれぞれの塗布液を40℃で4層式スライドホッパーで塗布を行い、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒間冷却した後、20～30℃の風で60秒間、45℃の風で60秒間、50℃の風で60秒間順次乾燥して本発明の記録用紙-1を得た。得られた記録用紙は次いで35℃で2日間保存した。

【0086】 次に、記録用紙-1において、カチオン性ポリマーを表1に示すように変更して分散液B2～B10を分散液B1と同様にして作成しこれを用いて記録用紙-2～10を記録用紙-1と同様にして作成した。

【0087】 得られたインクジェット記録用紙について、以下の項目について評価した。

（1）画像滲み：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター・PM750CでM、C、Kの各ラインを幅約0.3mmで印字し、印字後10分してからクリヤファイルに入れて30日間保管した。保存後各ラインの線幅をマイクロデンシトメーターで測定して線幅の広がり率（元の線幅に対する保存後の線幅の比率）を求めた。

【0088】 （2）耐光性：（1）で使用したインクジェットプリンターを用い、各記録用紙にマゼンタの画像を形成し、これをキセノンフェードメーターで200時
 50

間光照射して光照射後の濃度の残存率を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0089】 (3) 光沢度：日本電色工業社製の変角光度計（VGS-1001DP）で75度鏡面光沢度を測

定した。

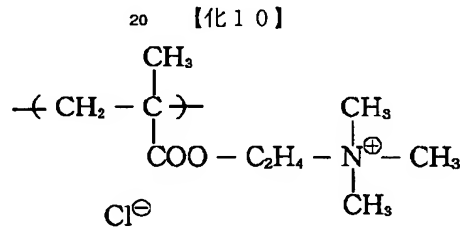
【0090】

【表1】

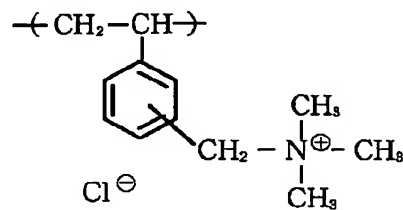
記録用紙	カチオンポリマー (平均分子量)	画像滲み			光沢度	耐光性
		M	C	K		
1 (本発明)	P-1 (2.4万)	1.17	1.04	1.22	52%	0.72
2 (本発明)	P-2 (1.6万)	1.13	1.04	1.26	51%	0.70
3 (本発明)	P-6 (3.2万)	1.19	1.05	1.28	53%	0.73
4 (本発明)	P-12 (4.2万)	1.13	1.03	1.27	52%	0.72
5 (本発明)	P-1 (1.1万)	1.18	1.04	1.25	51%	0.69
6 (本発明)	P-1 (6.2万)	1.20	1.03	1.22	48%	0.70
7 (比較例)	P-1 (13万)	1.23	1.04	1.25	29%	0.72
8 (比較例)	比較RP1 (3.6万)	1.52	1.18	2.32	51%	0.72
9 (比較例)	比較RP2 (2.2万)	1.19	1.02	1.23	52%	0.37
10 (比較例)	比較RP3 (4.2万)	1.15	1.03	1.20	51%	0.32

【0091】

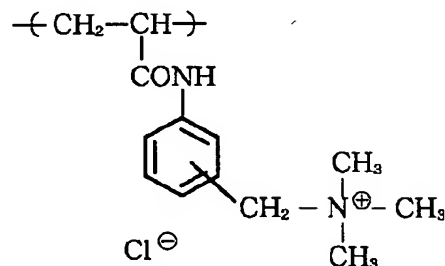
比較RP1



比較RP2



比較RP3



【0092】表1の結果から、本発明の記録用紙-1～6はいずれも印字後にクリヤファイルに入れて保管した場合であっても滲みが少なく、しかも良好な耐光性を示していることがわかる。これに対して、記録用紙-7は平均分子量が10万を越えているために光沢度が低下し、比較カチオンポリマーRP1を使用した記録用紙-

8は耐光性は良好であるが画像滲みが悪い。また、比較カチオンポリマーRP2およびRP3を使用した記録用紙-9、10は画像滲みは良好であるが耐光性が本発明に対して劣る。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、印字後の高温状態で保

存したり重ね合わせて保存した場合でも画像の滲みが改

善されたインクジェット用の記録用紙が得られる。